

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—153759

⑤ Int. Cl.³
C 07 C 121/75識別記号 庁内整理番号
7731—4H

⑬ 公開 昭和55年(1980)11月29日

120/00

発明の数 1

// B 01 J 23/16

7624—4G

審査請求 未請求

23/70

6674—4G

27/04

7059—4G

27/08

7059—4G

(全 8 頁)

⑭ ジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体の製法

部興産株式会社中央研究所内

⑮ 特 願 昭54—59766

⑯ 発 明 者 白石泰士

⑰ 出 願 昭54(1979)5月17日

宇部市大字小串1978番地の5字

⑱ 発 明 者 梅村純郎

部興産株式会社中央研究所内

宇部市大字小串1978番地の5字

⑲ 発 明 者 中村隆人

部興産株式会社中央研究所内

宇部市大字小串1978番地の5字

⑳ 発 明 者 榎宮卓次

㉑ 出 願 人 宇部興産株式会社

宇部市大字小串1978番地の5字

宇部市西本町1丁目12番32号

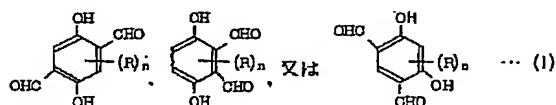
明 細 書

1. 発明の名称

ジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体の製法

2. 特許請求の範囲

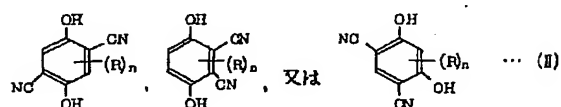
一般式(I)



(ただし、式中の R はハロゲン原子、低級アルキル基及び低級アルコキシ基を示し、n は 0、1 及び 2 を示す)

で表わされるジホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体と、アンモニア、尿素及び無機アンモニウム塩からなる群から選ばれた含窒素化合物と、酸素とを、銅、鉄、マンガン、及びこれらの金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩及び酢酸塩からなる群から選ばれた触媒の存在下、塩基性水媒体中で反応させることを特徴とする、前記一般式(I)に各々対応する一般式(II)

(1)



(ただし、式中の R 及び n は前記と同じ意味を有する)

で表わされるジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、ジホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体と含窒素化合物と酸素とから、金属触媒の存在下に反応してジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体を製造する方法に関するものである。

ジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体は、各種医薬、農薬及び染料の合成原料として有用な化合物である。

従来、ベンズアルデヒドを銅触媒の存在下、酸素含有ガスとアンモニアによりアンモ酸化してベンズニトリルを製造する方法 (W. Brackman et al., Rec. Trav. Chim., 82, 757 (1963);

(2)

特開昭55-153759(2)

A. Misono et al., Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 912 (1967) は、反応系中に水が存在するとアンモ酸化反応が阻害されるため反応系を非水状態に保たなければならず、従つて原料の除湿や反応容器の密封操作などを必要とし工業的に実施するには種々の難点があつた。さらに、この方法をシホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体のアンモ酸化反応に応用しても、目的物の収率は向上しないことを知つた。

そこで、本発明者らは、この方法を改良して高収率でシホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体をアンモ酸化することを目的に鋭意検討した結果、意外にも、ベンズアルデヒドのアンモ酸化において反応を阻害していた水分が、シホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体のアンモ酸化においては反応媒体として有効に使用できることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一般式(I)

(3)

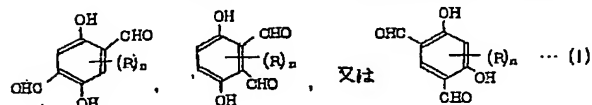
する)

で表わされるシシアノシヒドロキシベンゼン誘導体の製法に関するものである。

本発明の方法に使用する前記一般式(I)で表わされる代表的なシホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体として、

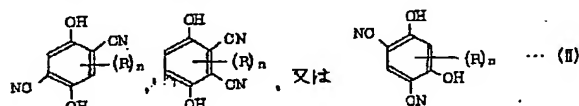
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3-クロロフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3-ブロモフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3,6-ジクロロフェノール
- 2,5-シホルミル-4-ヒドロキシ-3,6-ジブロモフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5-メトキシフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5-クロロフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5-ブロモフェノール

(5)



(ただし、式中の R はハロゲン原子、低級アルキル基及び低級アルコキシ基を示し、n は 0, 1 及び 2 を示す)

で表わされるシホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体と、アンモニア、尿素及び無機アンモニウム塩からなる群から選ばれた含窒素化合物と、酸素とを、銅、鉄、マンガン、及びこれらの金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩及び砒酸塩からなる群から選ばれた触媒の存在下、塩基性水媒体中で反応させることを特徴とする。前記一般式(I)に各々対応する一般式(II)



(ただし、式中の R 及び n は前記と同じ意味を有

(4)

- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5,6-ジメチルフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5,6-ジメトキシフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5,6-ジクロロフェノール
- 2,3-シホルミル-4-ヒドロキシ-5,6-ジブロモフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3-メチルフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3-メトキシフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3-クロロフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3-ブロモフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3,6-ジクロロフェノール
- 2,4-シホルミル-5-ヒドロキシ-3,6-ジブロモフェノール

などが挙げられる。

また、本発明の方法に用いられる含窒素化合物として、アンモニア、尿素及び無機アンモニウム塩が挙げられるが、その他の各種アミン類を用いてもよい。無機アンモニウム塩として、例えば塩化アンモニウム、炭酸アンモニウム及び硫酸アンモニウムなどが挙げられる。

(6)

特開昭55-153759(3)

シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体が前記一般式(I)においてRがハロゲン原子を示す場合には尿素を使用するのが好ましく、また前記一般式(I)においてRがハロゲン原子以外の基を示す場合にはアンモニアを使用するのが好ましい。

アンモニア、塩化アンモニウムの使用量は、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体の使用量に対して化学量論的に2モル倍以上であればよく、特に4~100モル倍が好ましい。また、尿素、炭酸アンモニウム、硫酸アンモニウムの使用量は、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体の使用量に対して化学量論的に等モル以上であればよく、特に2~10モル倍が好ましい。

本発明の方法に使用する酸素は、純酸素、酸素を窒素などの不活性ガスで希釈した酸素含有ガス、及び空気などであるが、特に空気を用いるのが簡便で好都合である。

酸素の供給量は、反応液1ℓ当たり0.01~2NL/分、特に0.05~1.0NL/分が好ましい。

本発明の方法に使用する触媒は、銅、鉄、マン

(7)

グを含む水溶液などが挙げられる。

反応混合液中のシホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体の濃度は、通常、0.2~50重量%が適当であり、特に0.5~15重量%が好ましい。

反応圧力は常圧、加圧のいずれでもよい。反応温度は80~140℃、特に110~130℃が好ましい。また反応時間は通常、1~5時間程度である。

反応終了後、得られる反応生成液からのジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体の単離は、例えば次のような操作によつて行うことができる。すなわち、反応生成液に、そのpH値が5以下になるまで鉱酸を加えた後、ジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体をエーテル、ベンゼン、トルエンなどの有機溶媒で抽出することによつて行われる。

本発明の方法によつて得られるジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体は、各々前記一般式(I)に対応するものであり前記一般式(II)で表わされる。その代表的なものとして、例えば

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシフェノール

(9)

ガン、及びこれらの金属の酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩及び酢酸塩である。なかでも、銅及びその酸化物、水酸化物、塩化物、硫酸塩、酢酸塩が好ましい。

触媒の使用量は、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体1モル当たり0.001グラム原子以上、特に0.1~1グラム原子である。触媒の使用量が前記範囲より小さいと反応速度が著しく低くなり、また前記範囲より大きくても格別の効果は期待できない。

本発明の方法に使用する塩基性水媒体は、塩基性物質、すなわちカ性ソーダ、カ性カリ、炭酸ソーダ、炭酸カリ、アンモニア等を水に溶解することにより調製される。この塩基性物質の使用量は、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体の使用量に対して2~20モル倍、特に5~10モル倍が好ましい。その他、塩基性水媒体として緩衝溶液が用いられ、例えば炭酸ソーダと炭酸水素ソーダを含む水溶液、リン酸一水素ソーダとカ性ソーダを含む水溶液、リン酸一水素ソーダとリン酸ソー

(8)

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3-メトキシフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3-クロロフェノール

2,5'-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3-プロモフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3,6-ジクロロフェノール

2,5-ジシアノ-4-ヒドロキシ-3,6-ジプロモフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5-メチルフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5-メトキシフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5-クロロフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5-プロモフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5,6-ジメチルフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5,6-ジメトキシフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5,6-ジクロロフェノール

2,3-ジシアノ-4-ヒドロキシ-5,6-ジプロモフェノール

2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシフェノール

2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3-メチルフェノール

2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3-メトキシフェノール

(10)

特開昭55-153759(4)

一な溶液を得、これを12N塩酸でpH2とした後、エチルエーテルで抽出し、抽出物をガスクロ分析した。その結果を第1表に示す。

2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3-クロロフェノール
2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3-ブロモフェノール
2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3,6-ジメチルフェノール
2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3,6-ジメトキシルフェノール
2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3,6-ジクロロフェノール
2,4-ジシアノ-5-ヒドロキシ-3,6-ジブロモフェノール

などが挙げられる。

以上、本発明の方法に従つて、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体を水媒体中でアンモ酸化することにより、高収率でこれに対応するジシアノジヒドロキシベンゼン誘導体を得ることができる。

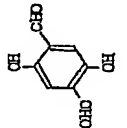
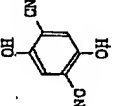
実施例1～34

オートクレーブ中に、シホルミルジヒドロキシベンゼン誘導体50ミリモル、カ性ソーダ12g、28wt%安水182g及び触媒を加え、さらに水を加えて全量500mlの反応混合液に調節した。この反応混合液に空気0.25NL/分を通じながら2kg/cm²において125℃で2時間反応させた。

反応終了後、反応生成物から触媒を分別して均

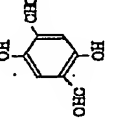
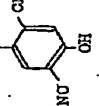
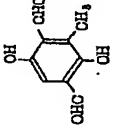
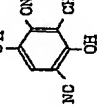
(11)

第1表

実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
1		CuO	1.6		93	82
2		CuCl ₂	2.6		93	82
3		Cu ₂ O	1.4		92	80
4		Cu粉末	1.0		88	79
5		Cu(OH) ₂	2.0		92	81
6		(CH ₃ COO) ₂ Cu	3.6		91	80
7		CuSO ₄	3.2		93	82
8		Fe ₂ O ₃	7.0		66	53
9		FeCl ₂	4.0		65	52

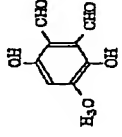
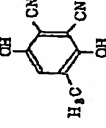
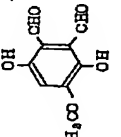
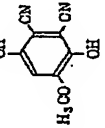
(13)

(12)

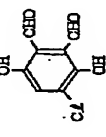
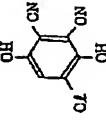
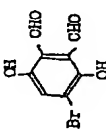
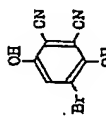
実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
10		Fe(OH) ₂	2.0		65	52
11		MnO ₂	3.6		72	66
12		MnSO ₄	6.0		73	65
13		CuO	1.6		88	80
14		FeO ₂	7.0		62	50
15		MnO ₂	3.6		69	64

(14)

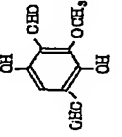
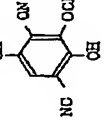
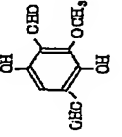
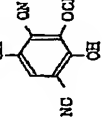
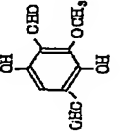
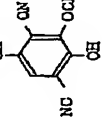
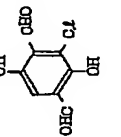
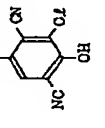
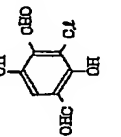
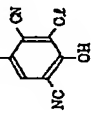
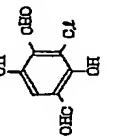
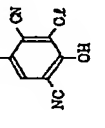
特開昭55-153759(5)

実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
26		CuO	1.6		9.0	8.3
27		CuO	1.6		9.1	8.2

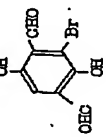
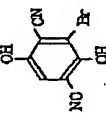
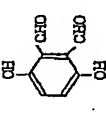
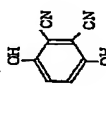
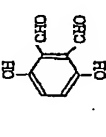
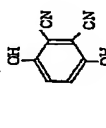
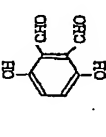
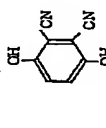
(17)

実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
28		CuO	1.6		6.0	5.5
29		CuO	1.6		6.2	5.4

(18)

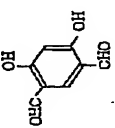
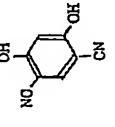
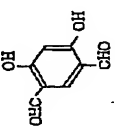
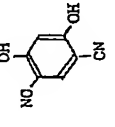
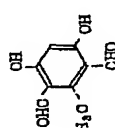
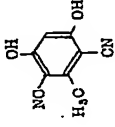
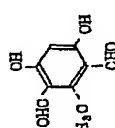
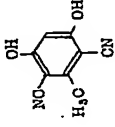
実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
16		CuO	1.6		9.0	8.6
17		Fe ₂ O ₃	7.0		6.0	4.6
18		MnSO ₄	6.0		6.7	5.8
19		CuO	1.6		5.8	5.5
20		Fe(OH) ₂	2.0		4.7	4.2
21		MnO ₂	3.6		5.1	4.8

(15)

実施例	原料	触媒		目的生成物		
		種類	使用量(g)	化合物	選択率(%)	収率(%)
22		CuO	1.6		5.5	5.1
23		CuO	1.6		9.2	8.3
24		Fe ₂ O ₃	7.0		6.8	6.3
25		MnO ₂	3.6		7.6	7.2

(16)

特開昭55-153759(6)

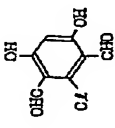
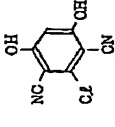
実施例	原料	触媒		目的生成物	
		種類	使用量(g)	化合物	収率(%)
30		CuO	1.6		84
31		FeCl ₃	4.0		51
32		CuO	1.6		85
33		MnSO ₄	6.0		60

(19)

実施例 35 及び 36

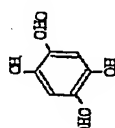
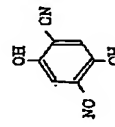
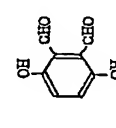
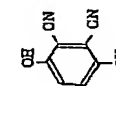
オートクレーブ中に、シホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体 50 ミリモル、カ性ソーダ 12 g 及び触媒を加え、さらに水を加え全量を 500 ml の反応混合液に調節した。この反応混合液にアンモニアガス 0.1 NL/分及び空気 0.25 NL/分を通じながら 2 kg/cm² において 125℃ で 2 時間反応させた。その結果を第 2 表に示す。

(21)

実施例	原料	触媒		目的生成物	
		種類	使用量(g)	化合物	収率(%)
34		CuO	1.6		53

(20)

第 2 表

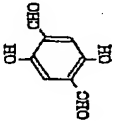
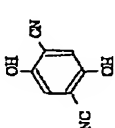
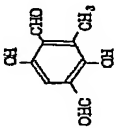
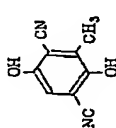
実施例	原料	触媒		目的生成物	
		種類	使用量(g)	化合物	収率(%)
35		CuO	1.6		82
36		CuO	1.6		83

(22)

実施例 37 ~ 49

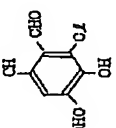
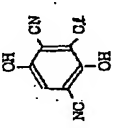
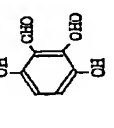
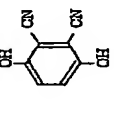
オートクレーブ中に、シホルミルシヒドロキシベンゼン誘導体 5.0 ミリモル、カ性ソーダ 1.2 g、CuO 粉末 1.6 g 及び含窒素化合物水溶液を加えて全量が 500 ml の反応混合液に調整した。この反応混合液に空気 0.25 NL/分を通じながら 2 kg/cm² において 125℃ で 2.5 時間反応させた。その結果を第 3 表に示す。

第 3 表

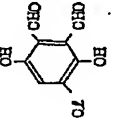
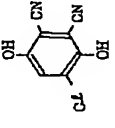
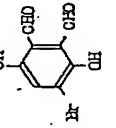
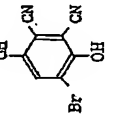
実施例	原料	含窒素化合物		目的生成物	
		種類	使用量 (g)	化合物	収率 (%)
37		NH ₂ CONH ₂	2.0		77
38		NH ₄ Cl	2.0		80
39		(NH ₄) ₂ SO ₄	4.6		75
40		(NH ₄) ₂ CO ₃	4.0		79
41		NH ₂ CONH ₂	2.0		80
42		(NH ₄) ₂ CO ₃	4.0		77

(23)

(24)

実施例	原料	含窒素化合物		目的生成物	
		種類	使用量 (g)	化合物	収率 (%)
43		NH ₂ CONH ₂	2.0		79
44		NH ₄ Cl	2.0		85
45		(NH ₄) ₂ SO ₄	4.6		60
46		(NH ₄) ₂ CO ₃	4.0		69
47		NH ₂ CONH ₂	2.0		58
					59
					73

(25)

実施例	原料	含窒素化合物		目的生成物	
		種類	使用量 (g)	化合物	収率 (%)
48		NH ₂ CONH ₂	2.0		70
					84
49		NH ₂ CONH ₂	2.0		69
					87

(26)

特開昭55-153759(8)

なお、選択率及び収率は次式により求めた。

$$\text{選択率(\%) = } \frac{\text{目的生成物(モル)}}{\text{消費原料(モル)}} \times 100$$

$$\text{収率(\%) = } \frac{\text{目的生成物(モル)}}{\text{仕込原料(モル)}} \times 100$$

特許出願人 宇部興産株式会社

(27)